

## Polymer composition production

**Publication number:** CN1424333 (A)

**Publication date:** 2003-06-18

**Inventor(s):** YANG YONGRONG [CN]; WANG JINGDAI [CN]; YANG BAOZHU [CN]

**Applicant(s):** CHINA PETROCHEMICAL CORP [CN]

**Classification:**


- international: C08F2/38; C08F4/42; C08F10/00; C08F2/38; C08F4/00; C08F10/00; (IPC1-7): C08F10/00; C08F2/38; C08F4/42

- European:

**Application number:** CN20021054665 20021206

**Priority number(s):** CN20021054665 20021206

**Also published as:**

 CN1228354 (C)

### Abstract of CN 1424333 (A)

A process for preparing the polymer composition of monomer, homopolymer and copolymer includes such steps as adding the monomer for polymerizing, C4-C10 olefin monomer for copolymer, hydrogen gas as molecular weight regulator and nitrogen gas as inertial gas in the ratio of 1:(0-0.4):(0-0.008); (0.044-2.6) to reactor and polymerizing reacting at 70-130 deg.C, 1-10 MPa and 0.4-0.85 m/s under the catalysis of olefin polymerizing catalyst.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02154665.7

[43] 公开日 2003年6月18日

[11] 公开号 CN 1424333A

[22] 申请日 2002.12.6 [21] 申请号 02154665.7

[71] 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区玉古路 20 号

共同申请人 中国石油化工股份有限公司

[72] 发明人 阳永荣 王靖岱 杨宝柱 黄杏冰  
陈纪忠 胡晓萍[74] 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公司  
代理人 张法高

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 聚合物组合物的生产方法

[57] 摘要

本发明公开了一种聚合物组合物的生产方法。它是在聚合反应器中,加入浓度为 25~95mol% 的聚合单体,浓度为 0~10mol% 的共聚单体  $C_4 \sim C_{10}$  烯烃,浓度为 0~2000ppm 的分子量调节剂氮气和 4.2~65mol% 的惰性气体氮气,其比例为 1:0~0.4:0~0.008:0.044~2.6,在烯烃聚合催化剂体系的作用下,聚合温度 70~130℃,压力 1~10MPa,反应器空塔速度 0.40~0.85m/S。本发明优点是:在不增加设备的前提下,仅仅通过共聚单体和分子量调节剂的浓度的振荡,继而得到包括宽或双峰或多峰分子量分布的均聚物和共聚物在内的聚合物组合物。

1. 一种聚合物组合物的生产方法, 其特征在于在聚合反应器中, 加入浓度为 25~95 mol% 的聚合单体, 浓度为 0~10mol% 的共聚单体  $C_4 \sim C_{10}$  烯烃, 浓度为 0~2000ppm 的分子量调节剂氢气和 4.2~65 mol% 的惰性气体氮气, 其比例为 1:0~0.4: 0~0.008: 0.044~2.6, 在烯烃聚合催化剂体系的作用下, 聚合温度 70~130℃, 压力 1~10MPa, 反应器空塔速度 0.40~0.85m/S。

2. 根据权利要求 1 所述的一种聚合物组合物生产方法, 其特征在于所说分子量调节剂氢气的浓度在两个或两个以上的水平上波动, 波动周期为 0~30min, 其中, 每个氢气浓度水平的取值范围为 0~2000ppm, 每个氢气浓度水平在每个波动周期中的持续时间范围为 0~30min。

3. 根据权利要求 1 所述的一种聚合物组合物生产方法, 其特征在于所说共聚单体  $C_4 \sim C_{10}$  烯烃的浓度在两个或两个以上的水平上波动, 波动周期为 0~30min, 其中, 每个共聚单体  $C_4 \sim C_{10}$  烯烃浓度水平的取值范围为 0~10mol%, 每个氢气浓度水平在每个波动周期中的持续时间范围为 0~30 min。

4. 根据权利要求 1 所述的一种聚合物组合物生产方法, 其特征在于所说工业反应器为单一聚合反应装置。

5. 根据权利要求 4 所述的一种聚合物组合物生产方法, 其特征在于所说单一反应装置采用气相聚合反应器和液相聚合反应器, 气相聚合反应器为流化床反应器、搅拌釜式反应器或循环流化床反应器。

6. 根据权利要求 1 所述的一种聚合物组合物生产方法, 其特征在于所说分子量调节剂组份浓度和共聚单体浓度的波动调节任选其中一种或两种波动协同进行。

7. 根据权利要求 1 所述的一种聚合物组合物生产方法, 其特征在于所说反应器的未聚合气体以循环的方式重新返回聚合反应器进行聚合反应, 共聚单体或分子量调节剂补充在循环气体中。

8. 根据权利要求 1 所述的一种聚合物组合物生产方法, 其特征在于所说聚合单体为乙烯、丙烯或丁二烯。

9. 根据权利要求 1 所述的一种聚合物组合物生产方法, 其特征在于所说共聚单体  $C_4 \sim C_{10}$  烯烃为 1-丁烯, 1-戊烯, 1-己烯, 4-甲基-1-戊烯, 1-庚烯, 1-辛烯, 1-壬烯和 1-癸烯。

10. 根据按照权利要求 1 所述的一种聚合物组合物生产方法, 其特征在于烯烃聚合催化剂体系为 Ziegler-Natta 催化剂体系和茂金属催化剂体系。

## 聚合物组组物的生产方法

### 技术领域

本发明涉及一种聚合物组组物的生产方法。更具体地说,在烯烃聚合催化剂体系存在下,在单一聚合装置中,通过对单体、共聚单体、分子量调节剂等气体组等反应组分的动态调节经连续聚合得到包括宽或双峰或多峰分子量分布的均聚物和共聚物在内的聚合物组合物。

### 发明背景

几十年来,人们一直从催化剂制备和工艺路线的创新方面改善聚烯烃树脂的特性,由于正确处理了工艺和催化剂开发的相互作用关系,聚烯烃生产技术的工业开发取得了很大成功。工艺路线简化、投资和操作费用下降、环境友好。但是目前为了实现聚烯烃树脂性能的进一步拓展,人们逐渐由单台反应器向多台反应器串联的工艺路线方向发展。在每一个反应器生产具有不同分子量、化学组成、结晶度的树脂,对于聚乙烯,主要研究宽分子量分布,对于聚丙烯,主要研究结晶度。由此产生,双峰分子量分布的聚乙烯和高抗冲的多相聚丙烯合金等新品种。例如, Spheripol (Basell), Unipol (UCC), Novolen (Targor), Hypol (Mitsui) 等聚丙烯串联生产工艺, Hostalen (Elenac), Spherilene (Basell), Borstar (Borealis), CX (Mitsui) 等聚丙烯串联生产工艺。但是所产生的最终聚合物中的两种结构很难达到分散均匀。最近, Montell 技术有限公司的 G. 戈和尼等人提出了多区循环反应器 (Multizone Circulating reactor) 操作创新工艺 (CN1229810A), 可以使聚合物的多相结构 (聚丙烯) 和具有双峰分子量分布的两种聚乙烯达到最大均匀化。但是, 这些工艺的最大特点是聚合处于稳态操作中, 最大的弊端是设备和流程复杂化。工业化的成本高。这是业内人士所熟知的。

目前, 合成宽或多峰分子量分布的聚合物树脂一般有三种, 一种是熔体混合法, 其合成方法是将两种具有大小不同分子量的聚合物进行物理混合。包括机械混合法和溶液混合法, 前者难以获得足够均匀的聚合物产品, 后者则由于设备异常昂贵, 因而都得不到广泛地应用。另一种是多釜串联法, 其合成方法是将多个反应器串在一起, 聚合时通过对于不同反应器中的氢气和共聚单体进行独立地调节, 以制得高分子量的聚合物和低分子量的聚合物, 同样该种方法也不能得到混合均匀的聚合物产品, 而且制备工艺复杂, 所得产品成本较高。如,

EP-B-517868, WO-A-9618662, EP-A-691353, EP-A-754708, US-A-4859749, USP5684097, USP6355741, CN1311801A, CN1308644A, CN1177598A, CN1228096A, CN1068606C, CN1032139C 等等。第三种方法是选择具有多个活性点的催化剂体系,但是该方法对于分子量分布的拓宽有限,而且这种催化剂体系的活性下降很快,加上后处理灰份的除去,使得该方法很不经济。如, W095/11264, CN1158135A, EP436399A, CN1087300C, CN1091451C, CN1247875C 等等。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种聚合物组合物的生产方法。它具有较宽分子量分布或双峰或多峰分子量分布和规定的共聚单体分布的聚合物,实现茂金属聚烯烃树脂的用户“定制”,使得聚乙烯在最终用途应用中具有优良的可加工性和优异的均匀性,极大改善茂金属聚烯烃的树脂性能。

它是在聚合反应器中,加入浓度为 25~95 mol% 的聚合单体,浓度为 0~10mol% 的共聚单体  $C_4 \sim C_{10}$  烯烃,浓度为 0~2000ppm 的分子量调节剂氢气和 4.2~65 mol% 的惰性气体氮气,其比例为 1:0~0.4: 0~0.008: 0.044~2.6,在烯烃聚合催化剂体系的作用下,聚合温度 70~130°C,压力 1~10MPa,反应器空塔速度 0.40~0.85m/S。

本发明优点是:在不增加设备的前提下,仅仅通过共聚单体和分子量调节剂的浓度的振荡,继而得到包括宽或双峰或多峰分子量分布的均聚物和共聚物在内的聚合物组合物。

### 具体实施方式

聚合物组合物的生产方法包括单体、共聚单体、分子量调节剂等气体组份在单一聚合反应器中进行聚合。其中,共聚单体、分子量调节剂组份的浓度以一定的频率和幅度进行有规则的波动。通过本发明生产的聚合物可以有宽分子量分布和规定的共聚单体分布,特别适合于采用对氢调敏感、共聚能力强的茂金属等催化剂体系进行乙烯、或丙烯的聚合,实现茂金属聚烯烃树脂的用户“定制”,同时大大改善茂金属聚烯烃的树脂加工性能。

考虑到组份扩散和响应的问题,聚合过程优选气相聚合过程。特别优选乙炔气相聚合过程、丙烯气相聚合过程、以及丁二烯的气相聚合过程。分子量调节剂优选氢气。而对于共聚单体而言,乙烯聚合过程,共聚单体可以是丙烯、丁烯等所有高级  $\alpha$ -烯烃;对于丙烯或丁二烯聚合过程,共聚单体可以是乙烯、丁烯等所有高级  $\alpha$ -烯烃。催化剂体系可采用包括 Ziegler-Natta 催化剂体系和茂金属催化剂体系在内的所有烯烃聚合催化剂体系,特别适合于对氢调敏感、

共聚能力强的茂金属等催化剂体系。气相聚合反应器可以优选为流化床反应器或搅拌釜式反应器。聚乙烯、聚丙烯颗粒的流型可以为全混流或其它流型。但是本发明不局限于此。

本发明特别优选的气相聚合过程聚合的单程转化率一般小于2—3%。因此,未反应的混合气体利用压缩机以循环的方式重新返回聚合反应器,共聚单体或分子量调节剂补充在循环气体中。一般循环气体的流量远大于所述补充气体的流量。为了保持聚合区域中的浓度均匀,共聚单体和氢气的补充位置可以进行优化。组分波动的控制是通过进料流量的程序调节实现的。

本发明通过分子量调节剂浓度的振荡操作方法,改变聚合物的分子量及其分布。例如,当催化剂处于高氢浓度一段时间  $T_1$  时,生成高熔融指数的树脂  $W_1$ ,当氢气降到低浓度(氢气浓度的变化幅度  $H$ )一段时间  $T_2$  时,将生成低熔融指数的树脂  $W_2$ 。氢气浓度在生产过程中交替重复变化,将生产宽分子量或双峰分子量分布的聚乙烯。聚合物结构均匀,层状分布结构。通过调节  $T_1$ 、 $T_2$  的相对大小,可以改变聚合物的分子量分布。一般,  $T_1$ 、 $T_2$  的大小要小于反应体系的浓度响应时间  $T_0$ 。同时,通过反应器的氢气流量基本保持恒定。本发明的分子量调节剂的浓度改变并不局限于两个水平。

本发明通过共聚单体浓度的振荡操作方法,改变聚合物密度,以生产全密度聚合物。例如,当催化剂的处于共聚单体浓度较高的气氛中聚合一段时间  $t_1$ ,生成低密度聚合物树脂  $w_1$ ,当处于共聚单体浓度较低(共聚单体的变化幅度  $C$ )的气氛中聚合一段时间  $t_2$ ,生成高密度聚合物树脂  $w_2$ ,当共聚单体浓度在生产过程中连续交替重复变化时,将产生新的聚合物结构,并且结构均匀,层状分布结构。通过调节  $t_1$ 、 $t_2$  的相对大小,可以改变聚合物的分子量分布。一般,  $t_1$ 、 $t_2$  的大小要小于反应体系的浓度响应时间  $t_0$ 。同时,通过反应器的共聚单体流量基本保持恒定。本发明的共聚单体的浓度改变并不局限于两个水平。

本发明所述的氢气浓度和共聚单体浓度的波动变化模式可以任选一种模式操作,也可以以某种协调机制同时实施氢气和共聚单体的波动变化。根据本发明,可以在一个反应器内合成具有低密度特性的高分子量树脂(LMW-LLDPE)、具有高密度特性的低分子量聚合物树脂(LMW-HDPE)、具有低密度特性低分子量树脂(LMW-LLDPE)与具有高密度特性的高分子量聚合物树脂(HMW-HDPE),并可以实现它们之间的任意组合,且结构均匀,聚合物中支链的分布可调。

必须指出,上述浓度变化的模式均为矩形方波型。但本发明波动改变并不局限于两个水平的改变。根据对聚合物性能的要求以及聚合催化剂的性能要求,

浓度变化的波形还可以包括许多其他形式,例如,梯形、三角形、正弦波型、以及其它规则波型。

上述分子量调节剂氢气的浓度在两个或两个以上的水平上波动,波动周期为0~30min,其中,每个氢气浓度水平的取值范围为0~2000ppm,每个氢气浓度水平在每个波动周期中的持续时间范围为0~30min。分子量调节剂组份浓度和共聚单体浓度的波动调节任选其中一种或两种波动协同进行。

共聚单体  $C_4 \sim C_{10}$  烯烃的浓度在两个或两个以上的水平上波动,波动周期为0~30min,其中,每个共聚单体  $C_4 \sim C_{10}$  烯烃浓度水平的取值范围为0~10mol%,每个氢气浓度水平在每个波动周期中的持续时间范围为0~30min。共聚单体  $C_4 \sim C_{10}$  烯烃为1-丁烯,1-戊烯,1-己烯,4-甲基-1-戊烯,1-庚烯,1-辛烯,1-壬烯和1-癸烯。聚合单体为乙烯、丙烯或丁二烯。

工业反应器为单一聚合反应装置。单一反应装置采用气相聚合反应器和液相聚合反应器,气相聚合反应器为流化床反应器、搅拌釜式反应器或循环流化床反应器。反应器的未聚合气体以循环的方式重新返回聚合反应器进行聚合反应,共聚单体或分子量调节剂补充在循环气体中。

下面通过实例进一步说明本发明,但发明并不局限于此。

#### 实施例1

在一个工业级的气相反应器中生产乙烯和1-己烯的共聚物。在二氯化二(1,3-甲基-正丁基环戊二烯基)合锆催化剂下,以铝锆比为1000的数量加入甲基铝氧烷,聚合温度85℃,压力2.156MPa,反应器高度为13.2m。反应器小时产量为10.4吨/小时,反应器的时空收率为100kgPE/lit·h<sup>3</sup>,反应器空塔速度为0.65m/s。循环气体中乙烯的浓度为45mol%;己烯浓度为0.25mol%;氮气等其它惰性气体的浓度为54.55mol%。氢气的浓度在150ppm和250ppm之间波动,波动周期为5min,其中,150ppm浓度持续2min;250ppm浓度持续3min。所得的聚合物产品分别用凝胶渗透色谱和差示扫描量热法分析其分子量及其分布和热性质。由表1可知,由本发明制得的聚乙烯产品具有宽或双峰分子量分布。

#### 实施例2

在一个工业级的气相反应器中生产乙烯和1-己烯的共聚物。在二氯化二(1,3-甲基-正丁基环戊二烯基)合锆催化剂下,以铝锆比为1000的数量加入甲基铝氧烷,聚合温度85℃,压力2.156MPa,反应器高度为13.2m。反应器小时产量为10.4吨/小时,反应器的时空收率为90kgPE/h·m<sup>3</sup>,反应器空塔速度

为  $0.65\text{ m/s}$ 。循环气体中乙烯的浓度为  $45\text{ mol}\%$ ；氢气的浓度为  $280\text{ ppm}$ ；其它为氮气等惰性气体。1-己烯浓度在  $0.05\text{ mol}\%$  和  $0.5\text{ mol}\%$  之间波动，波动周期为  $9\text{ min}$ ，其中， $0.05\text{ mol}\%$  浓度持续  $7\text{ min}$ ； $0.5\text{ mol}\%$  浓度持续  $2\text{ min}$ 。所得的聚合物产品用差示扫描量热法和凝胶渗透色谱分析，发现按照本发明的方法制得的聚乙烯产品具有双熔点的特性（见表1）。

### 实施例3

在一个工业级的气相反应器中生产乙烯和1-己烯的共聚物。要求聚合物树脂中的高分子量部分含有较多的支链，低分子量部分支链较少。在二氯化二（1,3-甲基-正丁基环戊二烯基）合锆催化剂下，以铝锆比为1000的数量加入甲基铝氧烷，聚合温度  $85^\circ\text{C}$ ，压力  $2.156\text{ MPa}$ ，反应器高度为  $13.2\text{ m}$ 。反应器小时产量为  $10.4\text{ 吨/小时}$ ，反应器的时空收率为  $90\text{ kgPE/hr}\cdot\text{m}^3$ ，反应器空塔速度为  $0.65\text{ m/s}$ 。循环气体中乙烯的浓度为  $45\text{ mol}\%$ ；氢气的浓度为  $280\text{ ppm}$ ；其它为氮气等惰性气体。循环气体中共聚单体浓度和氢气浓度同时波动，波动周期为  $8\text{ min}$ 。氢气的浓度在  $150\text{ ppm}$  和  $250\text{ ppm}$  之间波动，1-己烯浓度在  $0.05\text{ mol}\%$  和  $0.5\text{ mol}\%$  之间波动。在每个波动周期的前  $4\text{ min}$  中，保持氢气浓度为  $150\text{ ppm}$ ，共聚单体浓度为  $0.5\text{ mol}\%$ ；在后  $4\text{ min}$  中，保持氢气浓度为  $250\text{ ppm}$ ，共聚单体浓度为  $0.05\text{ mol}\%$ 。所得的聚合物产品分别用凝胶渗透色谱和差示扫描量热法分析其分子量及其分布和热性质。由表1可知，按照本发明的方法制得的聚乙烯产品具有宽或双峰分子量分布，并具有双熔点。

### 实施例4

在一个工业级的气相反应器中生产乙烯和1-己烯的共聚物。要求聚合物树脂中的高分子量部分支链较少，低分子量部分含有较多的支链。采用在二氯化二（1,3-甲基-正丁基环戊二烯基）合锆催化剂，以铝锆比为1000的数量加入甲基铝氧烷，聚合温度  $85^\circ\text{C}$ ，压力  $2.156\text{ MPa}$ ，反应器高度为  $13.2\text{ m}$ 。反应器小时产量为  $10.4\text{ 吨/小时}$ ，反应器的时空收率为  $90\text{ kgPE/hr}\cdot\text{m}^3$ ，反应器空塔速度为  $0.65\text{ m/s}$ 。循环气体中乙烯的浓度为  $45\text{ mol}\%$ ；氢气的浓度为  $280\text{ ppm}$ ；其它为氮气等惰性气体。循环气体中共聚单体浓度和氢气浓度同时波动，波动周期为  $8\text{ min}$ 。氢气的浓度在  $150\text{ ppm}$  和  $250\text{ ppm}$  之间波动，1-己烯浓度在  $0.05\text{ mol}\%$  和  $0.5\text{ mol}\%$  之间波动。在每个波动周期的前  $4\text{ min}$  中，保持氢气浓度为  $150\text{ ppm}$ ，共聚单体浓度为  $0.05\text{ mol}\%$ ；在后  $4\text{ min}$  中，保持氢气浓度为  $250\text{ ppm}$ ，共聚单体浓度为  $0.5\text{ mol}\%$ 。聚合物性质的测量结果见表1。



表 1

实施例	聚合产品性质			
	密度, 克/厘米 <sup>3</sup>	熔点, °C	Mw	Mw/Mn
1	0.935	123.6	532450	53.6
2	0.965	109.6, 132.9	396410	6.3
3	0.929	109.6, 132.9	654800	75.9
4	0.930	109.6, 132.9	652560	75.0